

А.Б. Юркевич

ЗАВИСИМОСТЬ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ АНОЛИТА И КАТОЛИТА ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ ИСХОДНЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ХЛОРИДА НАТРИЯ

Витебский государственный
медицинский университет

Установлено, что увеличение концентрации исходного раствора хлорида натрия приводит к повышению ОВП и увеличению содержания активного хлора в продуктах электрохимической активации – анолите и католите, а также к смещению рН анолита в кислую, а рН католита в щелочную область.

ВВЕДЕНИЕ

Качественное изготовление лекарственных средств в аптеках, создание необходимых условий труда персонала, предупреждение внутриаптечной инфекции возможно при строгом соблюдении санитарно-противоэпидемического режима. Не последнее место в решении этого вопроса занимает дезинфекция, эффективность которой обусловлена временем воздействия, концентрацией используемых растворов, условиями их применения и температурой [1]. В производственных аптеках широко используются различные дезинфектанты – спирты, кислород-, альдегид- и фенолсодержащие средства. Однако препаратами выбора остаются хлорсодержащие соединения, как отвечающие важнейшим характеристикам процессов дезинфекционной обработки изделий фармацевтического и медицинского назначения [2]. Тем не менее, эти дезсредства имеют ряд недостатков. Так, в процессе приготовления и эксплуатации они выделяют значительные количества активного хлора, оказывающего токсическое действие на персонал, вызывают деструкцию обрабатываемых материалов и загрязняют окружающую среду [3].

В настоящее время путем электрохимической активации (ЭХА) слабоминерализованных водных растворов поваренной соли получены высокоэффективные, экологически чистые и токсикологически безопасные хлорсодержащие дезинфектанты, обладающие высоким бактерицидным эффектом, низкой коррозионной и деструктивной активностью по отношению к изделиям из различных материалов [4]. Они характеризуются метастабильностью с аномальной физико-химической активностью, постепенно убывающей во времени (релаксирующей). В период релаксации эти растворы проявляют свои ценнейшие технологические качества.

Существуют различные установки для электрохимического синтеза дезинфицирующих и моющих растворов, важнейшей частью которых является электрохимический реактор. Наиболее часто используются в Республике Беларусь установки «СТЭЛ» [5, 6] и «БАВР» [7-12].

Анолит и католит нашли применение как дезинфицирующие и моющие средства в медицине, но не нашли широкого использования в промышленном и аптечном производстве лекарственных средств. Кроме того, физико-химические свойства этих растворов до настоящего времени изучены недостаточно.

Целью данной работы было изучение влияния концентрации исходных растворов хлорида натрия на физико-химические свойства анолита и католита, полученных на установке типа «БАВР».

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Электрохимической активации на установке типа «БАВР» подвергали водные растворы хлорида натрия при силе тока 2,5А и производительности прибора 24 л/ч в режиме параллельных потоков. Изучали влияние концентрации исходных водных растворов хлорида натрия на рН, окислительно-восстановительный потенциал (ОВП, х.с.э.), удельную электрическую проводимость (κ), поверхностное натяжение (σ), концентра-

цию активного хлора (C_{ax}) анолита и католита. Электрохимической активации подвергали водные растворы с концентрацией хлорида натрия 1; 1,5; 3; 5 и 6 г/дм³ при соотношении получаемых анолита и католита 1:1. Контролем служили исходные солевые растворы соответствующих концентраций.

ОВП и pH определяли потенциометрическим методом на pH-метре-милливольтметре pH-340, концентрацию активного хлора - йодометрическим методом, удельную электрическую проводимость - прямым кондуктометрическим методом, поверхностное натяжение - методом наибольшего давления в пузырьке [13]. Результаты обрабатывали статистически, достоверность сдвигов учитывали при $P < 0.05$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные результаты показали, что pH исходных растворов натрия хлорида близок к нейтральному, ОВП существенно не зависит от концентрации, а удельная электрическая проводимость и поверхностное натяжение растворов закономерно увеличиваются с повышением концентрации солевых растворов от 0,375 до 0,750 См/м и от $72,75 \times 10^{-3}$ до $75,72 \times 10^{-3}$ Дж/м² соответственно (таблица 1).

В результате электрохимической активации на установке типа «БАВР» растворов различных концентраций получены анолиты и католиты, физико-химические параметры которых приведены в таблицах 2 и 3.

Из приведенных в таблице 2 данных следует, что с увеличением концентрации исходных растворов натрия хлорида все физико-химические параметры анолита изменяются: pH анолитов понижаются от pH=6,27 для раствора 1,0 г/л до pH=5,85 - для раствора 6,0 г/дм³ (рис. 1); ОВП (х.с.э.) увеличивается с +918 до +990 мВ (рис.2); χ (См/м) – возрастает от 0,158 до 0,429; $\sigma \times 10^3$ (Дж/м²) – не изменяется; C_{ax} (мг/дм³) повышается от 133,87 до 449,2 (рис. 3).

Данные таблицы 3 свидетельствуют об изменении физико-химических парамет-

ров католитов в результате электрохимической обработки растворов натрия хлорида 1,0-6,0 г/дм³. При этом pH католитов повышается от pH=9,4 до pH=10,73 (рис. 1); ОВП (х.с.э.) уменьшается от +805 до +720 мВ (рис. 2); χ (См/м) – возрастает от 0,161 до 0,49; $\sigma \times 10^3$ (Дж/м²) – остается неизменным; C_{ax} (мг/дм³) повышается 36,79 до 112,29 (рис. 3).

Анализ результатов показал, что электрохимическая обработка раствора 1.0 г/дм³ привела к получению анолита с pH 6,2, окислительно-восстановительным потенциалом достоверно выше в 3,4 раза, удельной электрической проводимостью меньше в 2,4 раза, по сравнению с контролем ($P < 0,001$). Католит имел pH 9,4, окислительно-восстановительный потенциал выше в 2,8 раза, удельную электрическую проводимость ниже в 2,3 раза по сравнению с контролем ($P < 0,001$).

Электрохимическая активация раствора, содержащего 1,5 г/дм³ хлорида натрия, привела к получению анолита с pH 6,2, окислительно-восстановительным потенциалом достоверно выше в 3,2 раза, удельной электрической проводимостью меньше в 1,8 раза по сравнению с контролем ($P < 0,05$). Католит имел pH 9,78, окислительно-восстановительный потенциал выше в 2,5 раза ($P < 0,05$), удельную электрическую проводимость ниже в 1,77 раза по сравнению с контролем.

Электрохимическая активация раствора, содержащего 3,0 г/дм³ натрия хлорида, привела к получению анолита с pH 6,16, окислительно-восстановительным потенциалом выше в 3,14 раза ($P < 0,001$), удельной электрической проводимостью ниже в 1,3 раза по сравнению с контролем ($P > 0,05$). Католит имел pH 10,52, окислительно-восстановительный потенциал выше в 2,4 раза ($P < 0,001$), удельную электрическую проводимость ниже в 0,12 раза по сравнению с контролем.

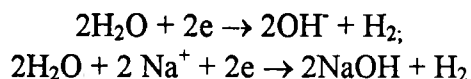
Электрохимическая активация раствора, содержащего 5,0 г/дм³ натрия хлорида, привела к получению анолита с pH 6,07,

окислительно-восстановительным потенциалом выше в 3,1 раза ($P < 0,001$), удельной электрической проводимостью меньше в 1,25 раза по сравнению с контролем. Катодит имел рН 10,36 ($P < 0,01$), окислительно-восстановительный потенциал выше в 2,4 раза, удельную электрическую проводимость выше в 1,2 раза по сравнению с контролем (см рис. 1).

Электрохимическая активация раствора, содержащего 6,0 г/дм³ натрия хлорида, привела к получению анолита с рН 5,85, окислительно-восстановительным потенциалом выше в 3,2 раза ($P < 0,001$), удельной электрической проводимостью меньше в 1,7 раза по сравнению с контролем. Катодит имел рН 10,73 ($P < 0,01$), окислительно-восстановительный потенциал выше в 2,3 раза, удельную электрическую проводимость ниже в 1,5 раза по сравнению с контролем.

Полученные результаты позволяют заключить, что повышение концентрации исходного водного раствора хлорида натрия обуславливает образование анолита, близкого к нейтральному, с высоким окислительно-восстановительным потенциалом, низким поверхностным натяжением и электропроводностью, высоким содержанием активного хлора. Образующийся катодит имеет высокий рН, высокую электропроводность, более низкий окислительно-восстановительный потенциал и более высокое поверхностное натяжение, по сравнению с анолитом.

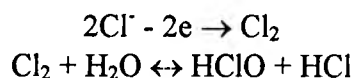
В процессе электрохимической обработки водных растворов хлорида натрия (концентрация не более 3,0-5,0 г/дм³) на катоде возможны следующие реакции (см. рис 2):



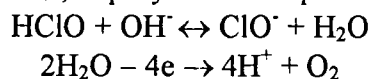
Первая реакция ответственна за метастабильное состояние воды и ее доля в общем энергетическом балансе зависит от концентрации натрия хлорида в растворе. Так, при концентрации натрия хлорида 5,0 г/дм³ доля ее составляет приблизительно

40%. По мере падения концентрации натрия хлорида доля ее возрастает и в случае дистиллированной воды она составляет около 100%. Ион OH^- с молекулой воды образует ион H_3O_2^- , который активно взаимодействует с различного рода загрязнениями и обеспечивает аномально высокую моющую активность католита.

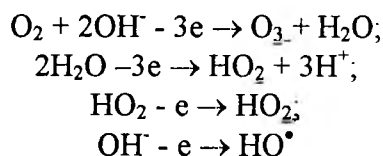
В анодной камере протекают реакции, продуктами которых являются биоцидные соединения кислотного анолита:



Хлорноватистая кислота вступает во взаимодействие с OH^- ионами, поступающими от катода, образуя гипохлорит:



Помимо этого в анолитах, рН которых близок к нейтральному, возможны следующие реакции:



Изложенное выше позволяет сделать заключение, что процессы образования католита и анолита теснейшим образом связаны с процессами, протекающими на электродах, и процессами переноса через диафрагму продуктов окисления на аноде в катодную камеру, а продуктов восстановления из катодной камеры в анодную. С повышением концентрации исходных растворов, подвергаемых электрохимической активации, усиливается перенос через диафрагму в электродные камеры ионов соли и их разряд. Это снижает долю тока, расходуемого на процессы окисления молекул воды на аноде и восстановления их на катоде. Из данных также видно, что повышение концентрации исходного солевого раствора до 6,0 г/дм³ приводит к снижению качества активированного раствора, хотя содержание активного хлора в этом растворе возрастает. Это связано с тем, что при электролизе растворов с концентрацией более 5,0 г/дм³ в анолите и катодите содержатся устойчивые со-

единения, не обладающие аномальной физико-химической активностью. Как показали исследования [14], в этом случае свойство анолита и католита можно определить расчетным путем на основе законов электролиза.

Из приведенных в таблицах 2 и 3 данных вытекает, что наиболее оптимальной для получения анолита с хорошими дезинфицирующими свойствами является концентрация исходного раствора хлорида натрия 3,0 г/дм³.

Данные, полученные на установке типа «БАВР», находятся в соответствии с данными, полученными другими авторами на установке типа «СТЭЛ» [15].

Поверхностное натяжение анолита и католита, сразу же после выключения установки типа «БАВР» является пониженным (примерно 65 См/м). Видимо, поверхностное натяжение анолита понижено за счет концентрации на поверхности ионов гипохлорита и молекул хлорноватистой кислоты, которые определяют пониженные значения рН анолита. Понижение поверхностного натяжения католита обусловлено адсорбцией на поверхности пузырьков водорода H_2O_2^- - ионов [15].

Таким образом, повышенные поверхностно-активные свойства у свежеполученного католита и анолита, возможно, обусловлены концентрацией на поверхностях раздела фаз электрически заряженных ионов, которые понижают их поверхностное натяжение.

Как видно из данных таблиц 1-3, удельная электрическая проводимость как исходных солевых растворов, так и анолита и католита с повышением концентрации увеличивается. Это связано с увеличением числа ионов-переносчиков электрических зарядов, количество которых в процессе электрохимической активации возрастает.

ВЫВОДЫ

1. Повышение концентрации исходных растворов способствует униполярности продуктов активации: рН анолита сме-

щается в кислую область и выражается уравнением $y = -0,0657x^2 + 0,7183x + 8,726$ ($R^2 = 0,9126$), а католита - в щелочную и выражается уравнением $y = -0,0336x^2 + 0,0924x + 6,226$ ($R^2 = 0,9716$).

2. ОВП анолита при увеличении концентрации исходных растворов увеличивается в пропорциональной зависимости вида $y = 1,8571x^2 + 5,6571x + 913,6$ ($R^2 = 0,9685$). ОВП католита снижается и выражается уравнением $y = 5,6429x^2 - 48,757x + 833,4$ ($R^2 = 0,5843$).
3. Концентрация активного хлора возрастает у анолита в пропорциональной зависимости от концентрации исходного солевого раствора и выражается уравнением вида $y = -4,7257x^2 + 111,79x + 12,286$ ($R^2 = 0,9612$), а у католита - $y = 0,6764x^2 + 16,094x + 15,992$ ($R^2 = 0,9494$).
4. Анолит и католит, получаемые на установке типа «БАВР» обладают физико-химическими свойствами, отвечающими предъявляемым требованиям к дезинфицирующим средствам, что позволяет рекомендовать их для практического применения в аптечных учреждениях.

ЛИТЕРАТУРА

1. РД 64-125-91 «Правила организации производства и контроля качества лекарственных средств» (GMP).
2. Приказ МЗ РБ № 130 от 06.06.94г. «Об утверждении санитарно-гигиенического режима аптечных учреждений»
3. Практическое руководство по применению средств дезинфекции и стерилизации в лечебно-профилактических учреждениях /Под ред. Авчинникова А.В. – Смоленск: СГМА, 2000. – 155 с.
4. Б.И. Леонов. Электрохимическая активация воды и водных растворов. Прошлое, настоящее, будущее./ Первый Международный симпозиум «Электрохимическая активация в медицине, сельском

- хозяйстве, промышленности»/Тезисы докладов и краткие сообщения–М.:ВНИИИМТ и РНЦТЭА, 1997.- с.3-14.
5. Удостоверение № 08-33-4252 о государственной гигиенической регистрации установки типа «СТЭЛ»
 6. Регистрационное удостоверение РБ № МТ-94 22 на применение установок типа СТЭЛ в медицинской практике на территории Республики Беларусь.
 7. Методические указания по применению дезинфицирующего и моющего растворов, получаемых на установках типа «БАВР», утвер. Главным госуд. санитарным врачом РБ В.П. Филоновым 28.08.1996 г. № 11-16-33-96
 8. Инструкция по применению дезинфицирующего и моющего растворов, получаемых на установках типа «БАВР», утвер. Главным госуд. санитарным врачом РБ Филоновым В.П. от 29. 04. 2000 г.
 9. Рекомендации Минского городского центра гигиены и эпидемиологии о широком применении анолита полученного на установках типа «БАВР» для обеззараживания воды в плавательных бассейнах.
 10. Удостоверение №08.33-0.42094 о государственной гигиенической регистрации установки типа «БАВР» ТУ. РБ 28635243. 011-96.
 11. Рекомендации Комитета по медицинской технике Минздрава Республики Беларусь от 28.11.2000 г. о регистрации, серийному производству и применению в медицинской практике установки для приготовления дезинфицирующих и моющих растворов типа «БАВР» ТУ РБ 28635243.011-96.
 12. Регистрационное удостоверение ИМТ № ИМ-7. 1647. от 28.11.2000 г. на установку «БАВР» для применения в медицинской практике на территории РБ.
 13. Евстратова К.И. Практикум по физической и коллоидной химии. – М: «Высшая школа», 1990, с.72,88,104,167.
 14. Сухова О.И., Паничева С.А. О предельной минерализации электрохимически активированной воды./Всероссийская конференция «Электрохимическая активация в медицине, сельском хозяйстве, промышленности». Ч.І. Тезисы докладов. М.1994, с. 52.
 15. Бахир В.М., Задорожний Ю.Г., Леонов Б.И., Паничева С.А., Прилуцкий В.И. Электрохимическая активация: очистка воды и получение полезных растворов. /ВНИИИМТ и «Маркетинг Саппорт Сервисиз», 2001, с.73-79.

SUMMARY

A.B. Jurkevich

DEPENDENCE OF PHYSICAL AND CHEMICAL PARAMETERS OF ANOLIT AND CATOLIT FROM CONCENTRATION OF NaCl INITIAL WATER SOLUTIONS.

It has been established, that the increase of concentration of NaCl initial solution results in increase of red-ox potential, increase of the contents of active chlorine in products of electrochemical activation – anolit and catolit, and also displacement of anolit pH in to acid and catolit pH in to alkaline areas.

Таблица 1

Физико-химические параметры исходных растворов NaCl

Концентрация, г/дм ³	Физико-химические параметры				
	рН, ед	ОВП (х.с.э.), мВ	χ , См/м	$\sigma \times 10^3$, Дж/м ²	C_{ax} , мг/дм ³
1,0	6,95 ± 0,03	290 ± 5	0,375 ± 0,02	72,75 ± 0,04	0
1,5	7,0 ± 0,08	295 ± 5	0,375 ± 0,02	72,75 ± 0,04	0
3,0	7,2 ± 0,09	300 ± 5	0,412 ± 0,02	72,75 ± 0,05	0
5,0	7,25 ± 0,02	310 ± 5	0,520 ± 0,02	74,73 ± 0,05	0
6,0	7,4 ± 0,05	310 ± 5	0,750 ± 0,02	75,72 ± 0,05	0

Таблица 2

Влияние концентрации исходных растворов NaCl на физико-химические параметры анолита.

Концентрация, г/дм ³	Физико-химические параметры				
	рН	ОВП (х.с.э.), мВ	χ , См/м	$\sigma \times 10^3$, Дж/м ²	C_{ax} , мг/дм ³
1,0	6,27 ± 0,03	918 ± 3,14	0,158 ± 0,004	72,75 ± 0	133,87 ± 5,24
1,5	6,23 ± 0,07	940 ± 5,77	0,206 ± 0,002	72,75 ± 0	177,3 ± 5,42
3,0	6,16 ± 0,06	943 ± 16,7	0,312 ± 0,01	72,75 ± 0	337 ± 26,61
5,0	6,07 ± 0,02	964 ± 3,14	0,414 ± 0,03	72,75 ± 0	381 ± 13,69
6,0	5,85 ± 0,03	990 ± 0	0,429 ± 0,006	72,75 ± 0	449,2 ± 39,18

Таблица 3

Влияние концентрации исходных растворов NaCl на физико-химические параметры католита.

Концентрация, г/дм ³	Физико-химические параметры				
	рН	ОВП (х.с.э.), мВ	χ , См/м	$\sigma \times 10^3$, Дж/м ²	C_{ax} , мг/дм ³
1,0	9,4 ± 0,09	805 ± 45,05	0,161 ± 0,004	72,75 ± 0	36,79 ± 9,02
1,5	9,78 ± 0,02	750 ± 92,6	0,213 ± 0,003	72,75 ± 0	39,89 ± 3,28
3,0	10,52 ± 0,1	725 ± 16,1	0,354 ± 0,01	72,75 ± 0	79,19 ± 4,26
5,0	10,36 ± 0,08	746 ± 46,02	0,435 ± 0,008	72,75 ± 0	90,42 ± 3,07
6,0	10,73 ± 0,04	720 ± 50,08	0,49 ± 0,01	72,75 ± 0	112,29 ± 4,26

Рис № 1

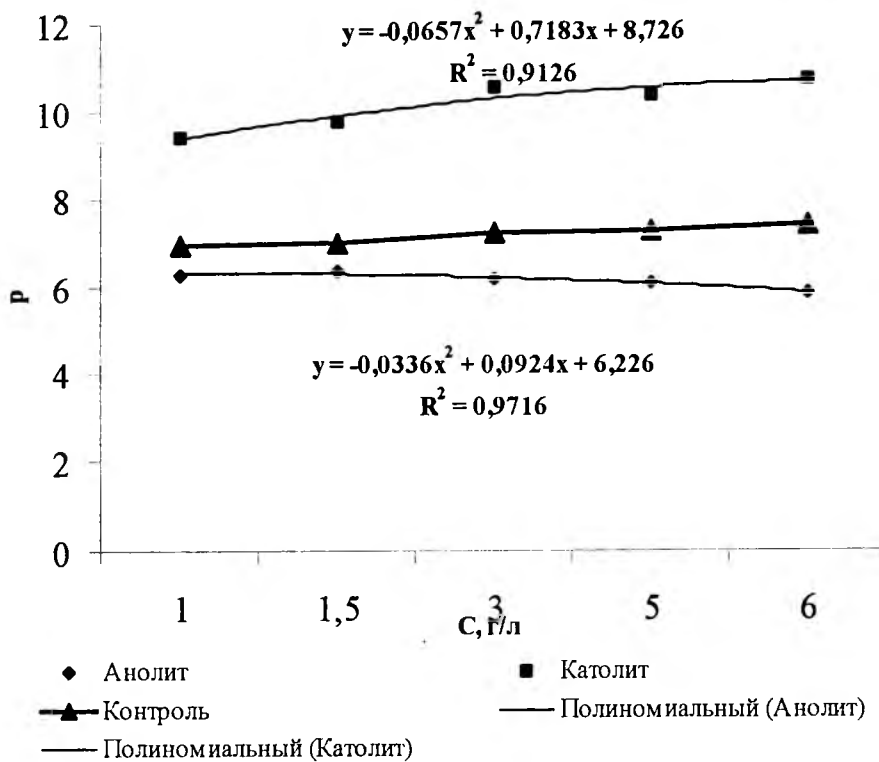


РИС.1 Зависимость pH ЭХА р-ров от концентрации исходного р-ра NaCl

Рис. №2

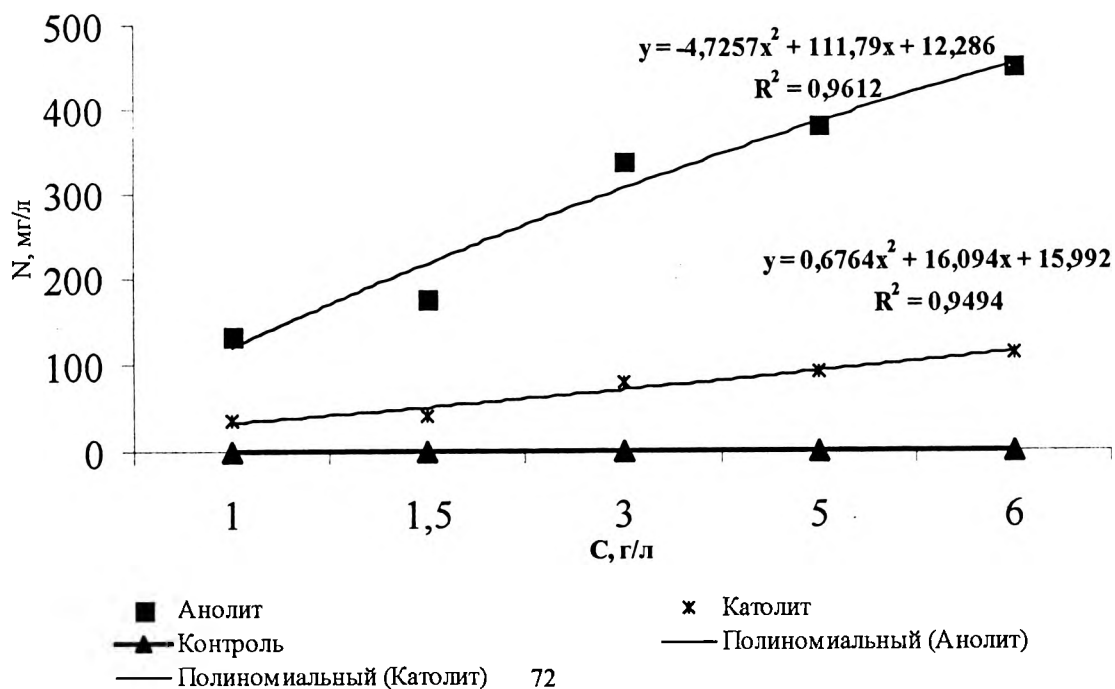


РИС. 3 Зависимость содержания активного хлора в ЭХА р-ра от